

## РЕЗОНАНСНЫЕ СОСТОЯНИЯ, ОБРАЗОВАННЫЕ ПРИМЕСЯМИ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ В СЕЛЕНИДЕ РТУТИ

И. М. Цидильковский, Н. К. Леринман, Л. Д. Сабирзянова,  
С. Ю. Паранчич, Ю. С. Паранчич

Институт физики металлов Уральского отделения Российской  
академии наук, 620219, Екатеринбург, Россия  
(Получена 29.04.1992. Принята к печати 15.05.1992)

Определены концентрации и подвижности электронов из измерений эффекта Холла и проводимости. Исследованы осцилляции Шубникова-де-Гааза поперечного магнитосопротивления бесщелевых кристаллов HgSe в зависимости от содержания в них кобальта и никеля. Экспериментальные данные позволяют заключить, что атомы кобальта и никеля образуют в селениде ртути резонансные донорные уровни.

Новая группа разбавленных магнитных полупроводников, в которых магнитным ионом является железо  $A_{1-x}^{II}Fe_xB^{VI}$ , в последние годы привлекла широкое внимание. Однако достаточно широко изучен лишь один представитель этой группы — селенид ртути, легированный железом, HgSe:Fe (см., например, [1, 2]). Здесь ионы  $Fe^{2+}$  ( $3d^6$ ), как и ионы  $Mn^{2+}$  ( $3d^5$ ), являются примесями замещения в решетке HgSe, но в отличие от ионов  $Mn^{2+}$ , уровень которых расположен глубоко в валентной зоне, они образуют узкий донорный уровень на фоне сплошного спектра зоны проводимости выше ее дна на 0.21 эВ. Кулоновское отталкивание между трехвалентными ионами  $Fe^{3+}$  (заряженными примесями), возникающими вследствие автоионизации ионов  $Fe^{2+}$ , приводит к корреляции в их пространственном расположении. Следствием этой корреляции оказывается ослабление рассеяния электронов на заряженных примесях и, следовательно, увеличение подвижности электронов и уменьшение температуры Дингла. Эти важные особенности электронных свойств кристаллов HgSe(Fe) обнаружены и у бесщелевых кристаллов HgSe, легированных хромом, но выражены они несколько слабее [3]. Ионы  $Cr^{2+}$  ( $3d^5$ ) образуют донорный уровень, отстоящий от дна зоны проводимости на 0.16 эВ.<sup>1</sup>

В настоящей работе приводятся результаты исследований некоторых электронных свойств кристаллов HgSe, легированных другими примесями группы железа — кобальтом и никелем. Эти представители группы полумагнитных полупроводников практически до сих пор не изучались.

Ионные радиусы  $Co^{2+}$  и  $Co^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$  и  $Ni^{3+}$  и их электроотрицательности весьма близки к соответствующим величинам для ионов железа и хрома, поэтому можно ожидать, что атомы кобальта и никеля в решетке HgSe являются примесями замещения. Важно было установить, образуют ли они в HgSe резонансный донорный уровень, как это имеет место для железа и хрома.

<sup>1</sup> В работе [3] вместо значения 0.16 эВ ошибочно приведено значение 0.14 эВ.

# 1. Особенности зависимостей концентрации и подвижности электронов от степени легирования

На кристаллах  $Hg_{1-x}Co_xSe$  ( $5 \cdot 10^{-5} \leq x \leq 1 \cdot 10^{-2}$ ) и  $Hg_{1-x}Ni_xSe$  ( $5 \cdot 10^{-5} \leq x \leq 2 \cdot 10^{-3}$ ) были измерены коэффициенты Холла  $R$  и удельное сопротивление  $\rho$  в области температур  $4.2 \leq T \leq 300$  К, осцилляции Шубникова—де-Гааза (ШГ) поперечного магнитосопротивления  $\rho_{xx}$  ( $1.3 \leq T \leq 15$  К) в магнитных полях до 60 кЭ. Были изучены температурные зависимости концентраций  $n$  и подвижностей  $\mu$  электронов, найдены их эффективные массы  $m$  и температуры Дингла  $T_D$ .

На рис. 1 и 2 приведены зависимости концентраций зонных электронов  $n$  от концентрации атомов кобальта  $N_{Co}$  и никеля  $N_{Ni}$  соответственно. Несмотря на некоторый разброс значений  $n$  и сравнительно малое число экспериментальных точек на рис. 2 (в нашем распоряжении были всего 8 образцов  $HgSe(Ni)$  четырех составов), видно, что, начиная с самых малых концентраций легирующих примесей  $N_{Co}$  и  $N_{Ni}$ , концентрация электронов стабилизируется на уровне  $n \approx 2 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup> для кристаллов  $HgSe(Co)$  и на уровне  $n \approx 1.5 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup> для кристаллов  $HgSe(Ni)$ . Такое поведение  $n(N_{Co})$  и  $n(N_{Ni})$  дает основание заключить, что, как и у кристаллов  $HgSe(Ni)$  и  $HgSe(Cr)$ , уровень Ферми фиксируется на донорном уровне кобальта и никеля. Используя найденные значения концентраций электронов и их эффективных масс и полагая, что зона проводимости вблизи уровня Ферми слабо возмущена атомами Co и Ni, мы оценили положения уровней  $Co^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  относительно дна зоны проводимости. Оценки дают для  $\epsilon_{Co^{2+}} = 0.15$  и для  $\epsilon_{Ni^{2+}} = 0.13$  эВ, т. е. уровни кобальта и никеля в  $HgSe$  ближе к краю зоны проводимости, чем уровни железа и хрома.

Как и для кристаллов  $HgSe(Fe)$  и  $HgSe(Cr)$ , на температурной зависимости концентрации электронов  $n(T)$  для кристаллов  $HgSe(Co)$  и  $HgSe(Ni)$  наблюдается незначительное (не более 7 %) уменьшение  $n$  при повышении температуры от 4.2 до 300 К.

На рис. 3 и 4 приведены зависимости подвижностей электронов  $\mu$  от концентраций  $N_{Co}$  и  $N_{Ni}$  соответственно при  $T = 4.2$  К. Как видно из этих рисунков, характер зависимостей  $\mu(N_i)$  отличается от аналогичных зависимостей для бесщелевых полупроводников с пространственным упорядочением системы заряженных примесей ( $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ) [<sup>1-3</sup>]: здесь отсутствуют явно выраженные участки роста подвижности при увеличении содержания примесей, как это имеет место в  $HgSe(Fe)$  и  $HgSe(Cr)$ . Для кристаллов  $HgSe(Co)$  наблюдается слабо выраженный максимум в зависимости  $\mu(N_{Co})$  при  $N_{Co} \approx (1.5 - 2) \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Это может свидетельствовать о некотором упорядочении ионов  $Co^{3+}$ , приводящем к возрастанию подвижности электронов. Что касается образцов  $HgSe(Ni)$ , то здесь ни о каком упорядочении ионов  $Ni^{3+}$  речь вести нельзя, как явствует из рис. 4.

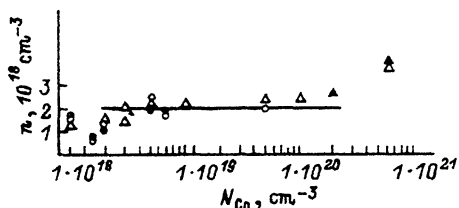


Рис. 1. Зависимость концентрации электронов  $n$  в  $HgSe(Co)$  от концентрации атомов кобальта  $N_{Co}$  ( $T = 4.2$  К). Различные символы на рис. 1 и 3 соответствуют образцам, вырезанным из различных частей слитков.

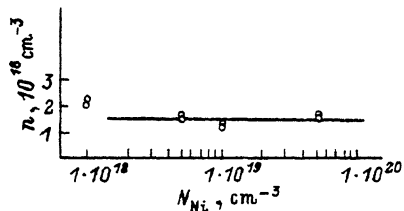


Рис. 2. Зависимость концентрации электронов  $n$  в  $HgSe(Ni)$  от концентрации атомов никеля  $N_{Ni}$  ( $T = 4.2$  К).

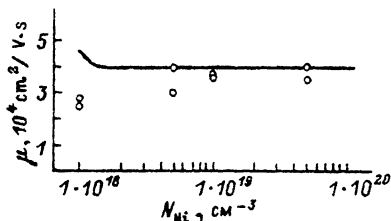
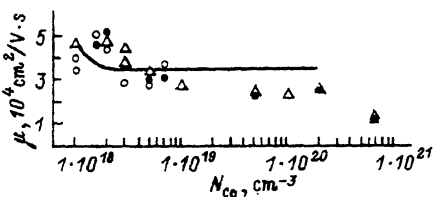


Рис. 3. Зависимость подвижности электронов  $\mu$  HgSe(Co) от концентрации атомов кобальта  $N_{Co}$  ( $T = 4.2$  К).

Рис. 4. Зависимость подвижности электронов  $\mu$  HgSe(Ni) от концентрации атомов никеля  $N_{Ni}$  ( $T = 4.2$  К).

Подвижности  $\mu$  для кристаллов HgSe(Co) и HgSe(Ni) во всем интервале концентрации Co [за исключением образцов HgSe(Co) с  $N_{Co}$   $(1.5-2) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ] и Ni близки к значениям  $\mu$  для кристаллов HgSe с мелкими донорами (Ga, In) и к значениям, рассчитанным по Бруксу—Херрингу для рассеяния на неупорядоченной системе ионов примеси (сплошные линии).

На кристаллах HgSe(Co) и HgSe(Ni) не обнаружены и другие особенности физических свойств, наблюдавшиеся у кристаллов с пространственным упорядочением ионов примеси: 1) на кривых  $\mu(T)$  нет участка роста подвижности при понижении температуры до 4.2 К; 2) Разброс измеренных значений температуры Дингла  $T_D(N_{Co})$  и  $T_D(N_{Ni})$  не позволяет сделать определенных заключений о наличии минимума даже для зависимости  $T_D(N_{Co})$ . Значения подвижностей электронов остаются постоянными  $\mu \approx (3 \div 4) \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  в интервале температур  $4.2 \leq T < 50$  К, а затем при повышении температуры постепенно уменьшаются до  $(0.8 \div 1.3) \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  при  $T = 300$  К.

По температурной зависимости амплитуд осцилляций ШГ были определены эффективные массы электронов  $m$  для кристаллов HgSe(Co) и HgSe(Ni). Они оказались для всех образцов равными  $m \approx 0.05 m_0$ , где  $m_0$  — масса свободного электрона.

Совокупность описанных элементарных фактов, установленных нами при исследовании проводимости и эффекта Холла кристаллов HgSe(Co) и HgSe(Ni), позволяет утверждать, что кобальт и никель, так же как железо и хром, образуют HgSe донорные резонансные состояния на фоне сплошного спектра зоны проводимости. Резонансный уровень захватывает уровень Ферми уже при наименьших из изученных концентраций легирующих примесей. Однако существенного пространственного упорядочения системы ионов  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Ni}^{3+}$ , которое привело бы к уменьшению вероятности рассеяния электронов и, следовательно, к росту подвижности электронов, мы не обнаружили. Можно предположить, что поскольку кобальт и никель хуже растворяются в HgSe, чем железо, в решетке образуются межузельные атомы кобальта или никеля (атомы внедрения или вторая фаза), которые служат дополнительными центрами рассеяния электронов и маскируют эффект ослабления рассеяния коррелированно расположенными ионами  $\text{Co}^{3+}$  или  $\text{Ni}^{3+}$ , находящимися в узлах решетки. Свидетельством в пользу предположения о том, что несовершенства кристаллов HgSe(Co) и HgSe(Ni) являются дополнительными источниками рассеяния, могут служить относительно высокие температуры Дингла [ $T_D \approx (10-20)$  К], значительно превышающие таковые для кристаллов HgSe(Fe), где они составляют  $T_D \approx (1-5)$  К. Эти же несовершенства кристаллов HgSe(Co) и HgSe(Ni) могут явиться причиной значительно большей вариации концентрации электронов от образца к образцу, чем это имеет место в кристаллах HgSe(Fe). Подтверждением такому заключению служат данные для образца с  $N_{Co} = 6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  (рис. 1 и 3).

## 2. Осцилляции Шубникова—де-Гааза

Обратимся теперь к результатам измерений эффекта ШГ. В кристаллах  $\text{HgSe}$  двухвалентный ион кобальта  $\text{Co}^{2+}$  ( $3d^7$ ) в отличие от иона железа  $\text{Fe}^{2+}$  ( $3d^6$ ) имеет нескомпенсированный магнитный момент подобно иону  $\text{Mn}^{2+}$  ( $3d^5$ ) (см., например, [4]). Это позволяет думать, что некоторые свойства кристаллов  $\text{HgSe}(\text{Co})$  должны напоминать свойства  $\text{HgSe}(\text{Mn})$ . Свообразие осцилляций ШГ, обнаруженное у кристаллов  $\text{HgSe}(\text{Fe})$ , связано с ионами  $\text{Fe}^{3+}$ , обладающими магнитным моментом (см. [1, 2, 5]). Однако таких магнитных ионов в  $\text{HgSe}(\text{Fe})$  не более чем  $\sim 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , тогда как  $\text{HgSe}(\text{Co})$  концентрация магнитных ионов может быть доведена до  $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Поэтому можно было ожидать, что эффект влияния  $p-d$ -обменного взаимодействия между зонными и локализованными  $d$ -электронами ионов  $\text{Co}^{2+}$  на осцилляции ШГ будет более заметным у кристаллов  $\text{HgSe}(\text{Co})$ , чем у  $\text{HgSe}(\text{Fe})$  [5].

На рис. 5 показаны осцилляции ШГ поперечного магнитосопротивления  $\rho_{xx}(H)$  для образца  $\text{HgSe}(\text{Co})$  с  $N_{\text{Co}} \approx 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  при нескольких температурах от 1.3 до 4.2 К. На кривых  $\rho_{xx}(H)$  хорошо виден узел биений осцилляций, который движется в сторону больших полей при понижении температуры, как у кристаллов  $\text{HgSe}(\text{Mn})$  [4] и  $\text{HgSe}(\text{Fe})$  [5]. Такое движение узла биений наблюдалось нами на образцах  $\text{HgSe}(\text{Co})$  с концентрациями кобальта  $N_{\text{Co}} > 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . При  $N_{\text{Co}} < 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  смещения узлов с температурой не удается обнаружить. Сравнение осцилляционных кривых, приведенных на рис. 3, и кривых на рис. 1 работы [5] для  $\text{HgSe}(\text{Fe})$  показывает, что смещение узлов биений у образцов  $\text{HgSe}(\text{CoS})$ , как и ожидалось, значительно сильнее, чем у  $\text{HgSe}(\text{Fe})$ .

Важно обратить внимание на тот факт, что смещение узлов биений для кристаллов  $\text{Hg}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$  наблюдается при содержании легирующей примеси ( $x \approx 0.0005$ ) значительно меньшем, чем для кристаллов  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  ( $x \approx 0.013$ ) [4]. Величина же смещения растет с ростом концентрации кобальта (рис. 6). Это позволяет заключить, что роль обменного взаимодействия в кристаллах  $\text{Hg}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$  более существенна, чем в кристаллах  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ . К аналогичному выводу пришли авторы [6], изучавшие рамановское рассеяние, авторы [7], изучавшие намагниченность, и авторы [8], измерявшие магнитоотражение и намагниченность на широкозонных полупроводниках  $\text{CdSe}$ ,  $\text{ZnSe}$  и  $\text{ZnS}$ ,

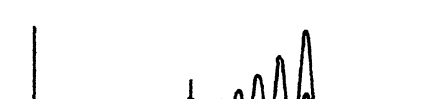


Рис. 5. Зависимость поперечного магнитосопротивления  $\rho_{xx}$   $\text{HgSe}(\text{Co})$  от напряженности магнитного поля  $H$  при разных температурах.  $T, \text{ К}$ : 1 — 1.3, 2 — 1.6, 3 — 1.9, 4 — 4.2.

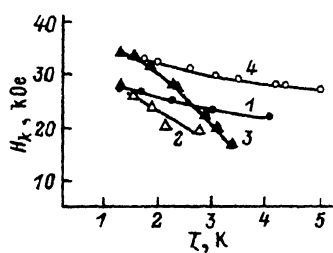


Рис. 6. Температурные зависимости положения узла биений для образцов  $\text{HgSe}(\text{Co})$ .  $N_{\text{Co}}, \text{ см}^{-3}$ : 1 —  $1 \cdot 10^{19}$ , 2 —  $1 \cdot 10^{20}$ , 3 —  $2 \cdot 10^{20}$ . Кривая 4 относится к образцу  $\text{HgSe}(\text{Mn})$  с  $N_{\text{Mn}} \approx 2.6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  [4].

легированных кобальтом. Авторы [8] показали, что обменные константы  $N0\alpha$  и  $N0\beta$  для  $CdSe(Co)$  превосходят величины  $N0\alpha$  и  $N0\beta$  для  $CdSe(Fe)$  и  $CdSe(Mn)$ .

По-иному проявляются осцилляции ШГ у кристаллов  $HgSe(Ni)$ . Ионы  $Ni^{2+}$ , имеющие электронную конфигурацию  $3d^8$ , не обладают магнитными моментами в основном состоянии подобно иону  $Fe^{2+}$  ( $3d^6$ ). Вклад в изменение картины ШГ осцилляций могут внести ионы  $Ni^{3+}$  ( $3d^7$ ), обладающие нескомпенсированным магнитным моментом. Однако таких ионов в кристаллах  $HgSe(Ni)$  мало (не более  $\sim 1.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), и их влияние на осцилляции ШГ не удается обнаружить. Так, для всех исследованных образцов на картине осцилляций ШГ хорошо видны узлы биений. Однако ни разу не было обнаружено их смещения в магнитном поле с изменением температуры. Для полумагнитных полупроводников, содержащих ионы с некомпенсированным магнитным моментом, например ионы  $Co^{2+}$ , как уже упоминалось, характерно смещение узлов биений с изменением температуры. Отсутствие влияния примеси никеля на магнитные свойства кристаллов  $HgSe$  было обнаружено также авторами [9], которые изучали магнитную восприимчивость  $\chi$  у образцов  $HgSe(Ni)$  с различными примесями и не обнаружили заметной зависимости  $\chi$  от температуры в интервале (80—300) К.

Итак, при легировании бесщелевых кристаллов селенида ртути кобальтом и никелем, так же как и железом и хромом, образуются донорные уровни, выродившиеся с континуумом зоны проводимости. Однако в отличие от кристаллов селенида ртути с железом или хромом легирование  $HgSe$  кобальтом и никелем не приводит к значительному пространственному упорядочению заряженных доноров  $Co^{3+}$  и  $Ni^{3+}$ , которое удалось бы зафиксировать при исследовании явлений переноса.

В заключение авторы благодарят А. Мицельского за представленный для измерений образец  $HgSe(Co)$  с концентрацией  $N_{Co} \sim 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] И. М. Цидильковский. ФТП, 24, 593 (1990).
- [2] И. М. Цидильковский. УФН, 162, 63 (1992).
- [3] Н. Г. Глузман, Н. К. Леринман, Л. Д. Сабирзянова, И. М. Цидильковский, С. Ю. Паранчич, Ю. С. Паранчич. ФТП, 25, 121 (1991).
- [4] И. И. Ляпилин, А. И. Пономарев, Г. И. Харус, Н. П. Гавалешко, П. Д. Марьянчук. ЖТФ, 85, 1638 (1983).
- [5] Н. Г. Глузман, Л. Д. Сабирзянова, И. М. Цидильковский, Л. Д. Паранчич, С. Ю. Паранчич. ФТП, 20, 1994 (1986).
- [6] D.V. Bartholomew, E.-K. Suh, A. K. Ramdas, S. Rodriguez. Phys. Rev. B, 39, 5865 (1989).
- [7] Y. Shapira, T. Q. Vu., B. K. Lau, S. Foner, E. J. McNiff et al. Sol. St. Commun., 75, 201 (1990).
- [8] M. Naworocki, F. Hamdani, J. P. Lascaray, Z. Golacki. J. Deportes. Sol. St. Commun., 77, 111 (1991).
- [9] Н. П. Гавалешко, С. Ю. Паранчич, Л. Д. Паранчич, М. Ф. Рыбак. Изв. вузов. Физика, 48 (1990).

Редактор В. В. Чалдышев